



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 日
Date of Application:

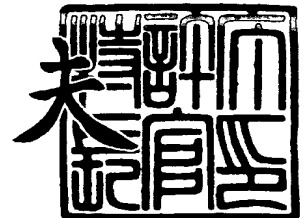
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 5 2 8 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 2 5 2 8 3]

出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 3 4 4 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 0309398
【提出日】 平成16年 2月 2日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 9/10
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 山口 公利
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 今橋 直樹
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 小番 昭宏
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 高橋 宏明
【特許出願人】
 【識別番号】 000006747
 【氏名又は名称】 株式会社リコー
 【代表者】 桜井 正光
【代理人】
 【識別番号】 100105681
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 武井 秀彦
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 75631
 【出願日】 平成15年 3月19日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 039653
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9808993

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

磁性を有する芯材粒子と該粒子表面を被覆する樹脂層とからなる、重量平均粒径 D_w が $2.2 \sim 3.2 \mu\text{m}$ で、かつ個数平均粒径 D_p と重量平均粒径 D_w の比 D_w/D_p が $1 < D_w/D_p < 1.20$ である電子写真現像剤用キャリアであって、 $20 \mu\text{m}$ より小さい粒径を有する粒子の含有量が $0 \sim 7$ 重量%、 $36 \mu\text{m}$ より小さい粒子の含有量が $90 \sim 100$ 重量%、 $44 \mu\text{m}$ より小さい粒子の含有量が $98 \sim 100$ 重量%であることを特徴とする電子写真現像剤用キャリア。

【請求項 2】

磁性を有する芯材粒子と該粒子表面を被覆する樹脂層とからなる電子写真現像剤用キャリアであって、重量平均粒径 D_w が $2.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であり、 $20 \mu\text{m}$ より小さい粒径を有する粒子の含有量が $0 \sim 5$ 重量%、 $36 \mu\text{m}$ より小さい粒子の含有量が $90 \sim 100$ 重量%、 $44 \mu\text{m}$ より小さい粒子の含有量が $98 \sim 100$ 重量%であることを特徴とする電子写真現像剤用キャリア。

【請求項 3】

該キャリア中の $20 \mu\text{m}$ より小さい粒径を有する粒子の含有割合が $0 \sim 3$ 重量%であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子写真現像剤用キャリア。

【請求項 4】

1000 エルステッドの磁界を印加したときの該芯材粒子の磁化が、 $70 \sim 150 \text{emu/g}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア。

【請求項 5】

キャリア芯材が MnMgSr 系フェライトであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア。

【請求項 6】

キャリア芯材が Mn フェライトであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア。

【請求項 7】

キャリア芯材がマグネタイトであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア。

【請求項 8】

嵩密度が $2.35 \sim 2.50 \text{g/cm}^3$ である芯材を使用することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア。

【請求項 9】

キャリア抵抗 ($\log R$ 、 Ωcm) が $12.0 \sim 14.0$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア。

【請求項 10】

被覆層が複数あり、キャリア芯材に近い部分の樹脂被覆層の抵抗が、キャリア表層部の被覆層の抵抗よりも大きいことを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア。

【請求項 11】

少なくとも樹脂層の一部が、アミノシランカップリング剤を含有するシリコーン樹脂からなることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア。

【請求項 12】

トナーとキャリアとからなる電子写真用現像剤であって、該キャリアとして、請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載のキャリアを用いることを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項 13】

トナーとキャリアとからなる電子写真用現像剤であって、該キャリアが請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載のキャリアであり、該トナーによるキャリアの被覆率が 50% のときの該トナーの帯電量が $15 \sim 35 \mu\text{C/g}$ であることを特徴とする電子写真用現像剤。

**【請求項 14】**

トナーとキャリアとからなる電子写真用現像剤であって、該キャリアが請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載のキャリアであり、該トナーの重量平均粒径が $3.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項 15】

(I) 磁性材料の粉碎物粒子を分級することによって、重量平均粒径 D_w が $22 \sim 32 \mu\text{m}$ であり、 $20 \mu\text{m}$ より小さい粒径を有する粒子の含有割合が 7 重量%以下、 $36 \mu\text{m}$ より小さい粒子の含有量が 90 重量%以上、 $44 \mu\text{m}$ より小さい粒子の含有量が 98 重量%以上である芯材粒子を得る工程と、(II) 該芯材粒子の表面に樹脂被膜を形成する工程を含むことにより請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の電子写真現像用キャリアを製造することを特徴とする電子写真現像用キャリアの製造方法。

【請求項 16】

(I) 磁性材料の粉碎物粒子の表面に樹脂被膜を形成して樹脂被膜粒子を得る工程と、(II) 該樹脂被覆粒子を分級して、重量平均粒径 D_w が $22 \sim 32 \mu\text{m}$ 、 $1 < D_w / D_p < 1.20$ 、 $20 \mu\text{m}$ より小さい粒径を有する粒子の含有割合が 7 重量%以下、 $36 \mu\text{m}$ より小さい粒子の含有量が 90 重量%以上、かつ $44 \mu\text{m}$ より小さい粒子の含有量が 98 重量%以上であるキャリアを得る工程を含むことにより請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の電子写真用キャリアを製造することを特徴とする電子写真現像用キャリアの製造方法。

【請求項 17】

超音波発振器付きの振動ふるい機を用いて、該磁性材料の粉碎物粒子を分級することを特徴とする請求項 15 に記載の電子写真現像用キャリアの製造方法。

【請求項 18】

超音波発振器付きの振動ふるい機を用いて、該樹脂被覆粒子を分級することを特徴とする請求項 16 に記載の電子写真現像用キャリアの製造方法。

【請求項 19】

該振動ふるい機が、ふるい機に設置されている共振リングによって超音波振動を金網面に伝える構造を有することを特徴とする請求項 17 または 18 に記載の電子写真現像用キャリアの製造方法。

【請求項 20】

請求項 12 乃至 14 のいずれかに記載の現像剤を用いることを特徴とする電子写真現像方法。

【請求項 21】

感光体、請求項 12 乃至 14 のいずれかに記載の現像剤と、現像スリーブを用い、現像スリーブと感光体の距離が 0.4 mm 以下であり、かつ現像バイアスとして交流電圧及び／または DC 電圧を印加することを特徴とする請求項 20 に記載の電子写真現像方法。

【請求項 22】

感光体と、この感光体の表面を帯電させる帯電ブラシと、請求項 12 乃至 14 のいずれかに記載の静電潜像現像剤を擁する現像部と、前記感光体の表面に残存する現像剤を払拭するブレードとを具備することを特徴とするプロセスカートリッジ。

【書類名】明細書

【発明の名称】電子写真現像剤用キャリア、および現像方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁性を有する芯材粒子と該粒子表面を被覆する樹脂層とからなる、重量平均粒径 D_w が $22 \sim 32 \mu m$ である電子写真現像剤用キャリア、現像剤、現像方法、キャリアの製造方法、およびキャリアカートリッジに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真の現像方式には、トナーのみを主成分とする、いわゆる一成分系現像方式と、ガラスビーズ、磁性体キャリア、あるいは、それらの表面を樹脂などで被覆したコートキャリアとトナーとを混合して使用する二成分系現像方式がある。

二成分現像方式は、キャリアを使用することから、トナーに対する摩擦帯電面積が広いため、一成分方式に比較して、帯電特性が安定しており、長期にわたって高画質を維持するのに有利である。また、現像領域へのトナー量供給能力が高いことから、特に高速機に使用されることが多い。

レーザービームなどで感光体上に静電潜像を形成し、この潜像を顕像化するデジタル方式の電子写真システムにおいても、前述の特徴を活かした二成分現像方式が広く採用されている。

【0003】

近年、解像度アップ、ハイライト再現性、均一性（粒状性）向上、およびカラー化などに対応するため、潜像の最小単位（1ドット）の極小化、高密度化が図られており、特に、これらの潜像（ドット）を、忠実に現像できる現像システムが重要な課題となってきた。そのため、プロセス条件、現像剤（トナー、キャリア）両面から種々の提案がなされている。プロセス面では、現像ギャップの近接化、感光体の薄膜化、また、書き込みビーム径の小径化等が有効であるが、コストが高くなること、また信頼性などの点で依然大きな課題がある。

一方、現像剤としては、小粒径トナーの使用によりドットの再現性が大幅に改良される。しかし、小粒径トナーを含む現像剤には、地汚れの発生、画像濃度の不足などの解決すべき課題が残っている。また、小粒径のフルカラートナーの場合、十分な色調を得るため、低軟化点の樹脂が使用されるが、黒トナーの場合に比べて、キャリアへのスペント量が多くなり、現像剤が劣化して、トナー飛散および地肌汚れが起こり易くなる。

【0004】

小粒径キャリアの使用も種々提案されている。

例えば、特許文献1では、スピネル構造をもつフェライト粒子からなる、平均粒径が $30 \mu m$ 未満の磁性キャリアが提案されている。これは、樹脂コートされていないキャリアであって、低い現像電界のもとで使用するものであり、現像能力に乏しく、また樹脂コートされていないため、寿命が短い。

【0005】

また、特許文献2には、キャリア粒子を有する電子写真用キャリアにおいて、該キャリアは、50%平均粒径（ D_{50} ） $15 \sim 45 \mu m$ を有し、 $22 \mu m$ より小さいキャリア粒子を1~20%含有しており、 $16 \mu m$ より小さいキャリア粒子を3%以下含有しており、 $62 \mu m$ 以上のキャリア粒子を2~15%含有しており、かつ $88 \mu m$ 以上のキャリア粒子を2%以下含有しており、該キャリアは、空気透過法によって測定される該キャリアの比表面積 S_1 と、下記式

【0006】

【数1】

$$S_2 = (6 / \rho \cdot D_{50}) \times 104 \quad (\rho \text{ はキャリアの比重})$$

によって算出される該キャリアの比表面積 S_2 とが

【0007】

【数2】

$$1. 2 \leq S_1 / S_2 \leq 2.0$$

の条件を満たすことを特徴とする電子写真用キャリアが記載されている。

【0008】

この小粒径キャリアを使用する場合には、次のような利点を得られる。

(1) 単位体積当りの表面積が広いこと、個々のトナーに十分な摩擦帯電を与えることができ、低帯電量トナー、逆帯電量トナーの発生が少ない。その結果、地汚れが発生しにくくなり、また、ドット周辺のトナーのちり、にじみが少なくドット再現性が良好となる。

(2) 単位体積当りの表面積が広く、地汚れが発生しにくいことから、トナーの平均帯電量を低くすることができ、現像により十分な画像濃度が得られる。したがって、小粒径キャリアは、小粒径トナー使用時の不具合点を補うことが可能であり、小粒径トナーの利点を引き出すのに特に有効である。

(3) 小粒径キャリアは、緻密な磁気ブラシを形成し、かつ穂の流動性が良いため、画像に穂跡が発生しにくいという特徴がある。

【0009】

しかし、従来の小粒径キャリアは、キャリア付着が発生し易いことが非常に大きな課題であり、感光体の傷や定着ローラー傷の発生原因となっていたので、実用化が難しかった。

特に、平均粒径が $3.2 \mu\text{m}$ より小さいキャリアになると、ざらつきが大幅に改良され高画質となるがキャリア付着が非常に起こり易く、課題が大きかった。

この課題について、本発明者らが鋭意検討を重ねたところ、以下のことが判明した。

即ち、画像の地肌部や画像部へのキャリア付着は次式に示す条件となったときに、キャリア粒子、または切断された磁気ブラシの形態で付着することにより生じる。 $F_m < F_c$ 、ただし、 F_m ：磁気束縛力、 F_c ：キャリア付着を引き起こす力である。

キャリア付着を引き起こす力 F_c は、現像ポテンシャル、地肌ポテンシャル、キャリアにかかる遠心力、キャリアの抵抗、および現像剤帯電量に関係している。

従って、キャリア付着を防止するため F_c を小さくするように、各パラメーターを設定することが有効であるが、現像能力、地汚れ、およびトナー飛散などに密接に関係するため大幅には変えることは難しいのが現状である。

一方、磁気束縛力 F_m についてみると、

【0010】

【数3】

$$F_m = KM \left(\frac{\partial H}{\partial x} \right)$$

で表わされる。

ここで、 K はキャリアの質量であり、

【0011】

【数4】

$$K = \left(\frac{4}{3} \right) \pi \cdot r^3 \cdot \rho$$

(ただし、 r ：キャリアの半径、 ρ ：キャリアの真比重)

M は単位質量当りの磁化である。

また、

【0012】

【数5】

 $(\partial H / \partial x)$

は、キャリアの存在する位置における磁界の強さ (H) の勾配である。

キャリアに対する磁気束縛力 (F_m) は、キャリア半径 (r) の3乗に比例するから、キャリアの小粒径化に伴って、粒径の3乗の割合で急激に小さくなり、キャリア付着が非常に起き易くなる。

【0013】

【特許文献1】特開昭58-144839号公報（特許請求の範囲、第1頁右欄第17行目～第20行目）

【特許文献2】特許第3029180号公報（請求項1、第8頁右欄第12行目～第29行目）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

したがって、本発明の主たる目的は、キャリア付着の起き難く、高画像濃度、粒状性（ザラツキ）が良好で、地汚れが少なく、および高耐久を達成できるキャリア、および現像剤を提供することである。さらに、これらのキャリアの製造方法を提供することにある。また、他の目的は、前記キャリア・現像剤を使用した現像方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上記の課題を、以下の手段により解決できることを見出し本発明に至った。即ち、上記課題は、（1）「磁性を有する芯材粒子と該粒子表面を被覆する樹脂層とからなる、重量平均粒径 D_w が $22 \sim 32 \mu m$ で、かつ個数平均粒径 D_p と重量平均粒径 D_w の比 D_w / D_p が $1 < D_w / D_p < 1.20$ である電子写真現像剤用キャリアであって、 $20 \mu m$ より小さい粒径を有する粒子の含有量が $0 \sim 7$ 重量%、 $36 \mu m$ より小さい粒子の含有量が $90 \sim 100$ 重量%、 $44 \mu m$ より小さい粒子の含有量が $98 \sim 100$ 重量%であることを特徴とする電子写真現像剤用キャリア」；

（2）「磁性を有する芯材粒子と該粒子表面を被覆する樹脂層とからなる電子写真現像剤用キャリアであって、重量平均粒径 D_w が $22 \sim 30 \mu m$ であり、 $20 \mu m$ より小さい粒径を有する粒子の含有量が $0 \sim 5$ 重量%、 $36 \mu m$ より小さい粒子の含有量が $90 \sim 100$ 重量%、 $44 \mu m$ より小さい粒子の含有量が $98 \sim 100$ 重量%であることを特徴とする電子写真現像剤用キャリア」；

（3）「該キャリア中の $20 \mu m$ より小さい粒径を有する粒子の含有割合が $0 \sim 3$ 重量%であることを特徴とする前記第（1）項または第（2）項に記載の電子写真現像剤用キャリア」；

（4）「 1000 エルステッドの磁界を印加したときの該芯材粒子の磁化が、 $70 \sim 150 \text{ emu/g}$ であることを特徴とする前記第（1）項乃至第（3）項のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア」；

（5）「キャリア芯材が $MnMgSr$ 系フェライトであることを特徴とする前記第（1）項乃至第（4）項のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア」；（6）「キャリア芯材が Mn フェライトであることを特徴とする前記第（1）項乃至第（4）項のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア」；

（7）「キャリア芯材がマグネタイトであることを特徴とする前記第（1）項乃至第（4）項のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア」；

（8）「嵩密度が $2.35 \sim 2.50 \text{ g/cm}$ である芯材を使用することを特徴とする前記第（1）項乃至第（7）項のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア」；

（9）「キャリア抵抗 ($Log R$ 、 Ωcm) が 12.0 以上 ~ 14.0 であることを特徴とする前記第（1）項乃至第（8）項のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア」；

；

(10) 「被覆層が複数あり、キャリア芯材に近い部分の樹脂被覆層の抵抗が、キャリア表層部の被覆層の抵抗よりも大きいことを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア」；

(11) 「少なくとも樹脂層の一部が、アミノシランカップリング剤を含有するシリコン樹脂からなることを特徴とする前記第(1)項乃至第(10)項のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア」によって解決される。

【0016】

また、上記課題は、本発明の(12) 「トナーとキャリアからなる電子写真用現像剤であって、該キャリアとして、前記第(1)項乃至第(11)項のいずれかに記載のキャリアを用いることを特徴とする電子写真用現像剤」；

(13) 「トナーとキャリアとからなる電子写真用現像剤であって、該キャリアが前記第(1)項乃至第(11)項のいずれかに記載のキャリアであり、該トナーによるキャリアの被覆率が50%のときの該トナーの帯電量が $15 \sim 35 \mu\text{C/g}$ であることを特徴とする電子写真用現像剤」；

(14) 「トナーとキャリアとからなる電子写真用現像剤であって、該キャリアが前記第(1)項乃至第(11)項のいずれかに記載のキャリアであり、該トナーの重量平均粒径が $3.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする電子写真用現像剤」によって解決される。

【0017】

また、上記課題は、本発明の(15) 「(I) 磁性材料の粉碎物粒子を分級することによって、重量平均粒径 D_w が $22 \sim 32 \mu\text{m}$ であり、 $20 \mu\text{m}$ より小さい粒径を有する粒子の含有割合が7重量%以下、 $36 \mu\text{m}$ より小さい粒子の含有量が90重量%以上、 $44 \mu\text{m}$ より小さい粒子の含有量が98重量%以上である芯材粒子を得る工程と、(II) 該芯材粒子の表面に樹脂被膜を形成する工程を含むことにより前記第(1)項乃至第(11)項のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリアを製造することを特徴とする電子写真現像剤用キャリアの製造方法」；

(16) 「(I) 磁性材料の粉碎物粒子の表面に樹脂被膜を形成して樹脂被膜粒子を得る工程と、(II) 該樹脂被覆粒子を分級して、重量平均粒径 D_w が $22 \sim 32 \mu\text{m}$ 、 $1 < D_w/D_p < 1.20$ 、 $20 \mu\text{m}$ より小さい粒径を有する粒子の含有割合が7重量%以下、 $36 \mu\text{m}$ より小さい粒子の含有量が90重量%以上、かつ $44 \mu\text{m}$ より小さい粒子の含有量が98重量%以上であるキャリアを得る工程を含むことにより前記第(1)項乃至第(11)項のいずれかに記載の電子写真用キャリアを製造することを特徴とする電子写真現像剤用キャリアの製造方法」；

(17) 「超音波発振器付きの振動ふるい機を用いて、該磁性材料の粉碎物粒子を分級することを特徴とする前記第(15)項に記載の電子写真現像剤用キャリアの製造方法」；

(18) 「超音波発振器付きの振動ふるい機を用いて、該樹脂被覆粒子を分級することを特徴とする前記第(16)項に記載の電子写真現像剤用キャリアの製造方法」；

(19) 「該振動ふるい機が、ふるい機に設置されている共振リングによって超音波振動を金網面に伝える構造を有することを特徴とする前記第(17)項または第(18)項に記載の電子写真現像剤用キャリアの製造方法」によって解決される。

【0018】

また、上記課題は、本発明の(20) 「前記第(12)項乃至第(14)項のいずれかに記載の現像剤を用いることを特徴とする電子写真現像方法」；

(21) 「感光体、前記第(12)項乃至第(14)項のいずれかに記載の現像剤と、現像スリーブを用い、現像スリーブと感光体の距離が 0.4 mm 以下であり、かつ現像バイアスとして交流電圧及び／またはDC電圧を印加することを特徴とする前記第(20)項に記載の電子写真現像方法」によって解決される。

【0019】

また、上記課題は、本発明の(22) 「感光体と、この感光体の表面を帯電させる帯電ブラシと、前記第(12)項乃至第(14)項のいずれかに記載の静電潜像現像剤を擁す

る現像部と、前記感光体の表面に残存する現像剤を払拭するブレードとを具備することを特徴とするプロセスカートリッジ」によって解決される。

【発明の効果】

【0020】

以下の詳細且つ具体的な説明により明らかなように、本発明によれば、特定の粒径分布を有する小粒径キャリアを使用することにより、高画像濃度でハイライトの均一性が良好で、地汚れが少なく、かつ、キャリア付着が起りにくいキャリア、および現像剤を提供することができる。

また、本発明のキャリアは、キャリア付着が起りにくいという特徴を有する上、更に、キャリアの電気特性、磁気特性、および小粒径トナーとの組み合わせにより高画質、高信頼性が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の電子写真現像剤用キャリア（以下、単にキャリアともいう）は、磁性を有する芯材粒子とその表面を被覆する樹脂層とからなる。

（1）本発明のキャリアにおいて、その重量平均粒径 D_w が $22 \sim 32 \mu m$ であり、好ましくは $23 \mu m \sim 30 \mu m$ の範囲である。重量平均粒径 D_w が前記範囲よりも大きいと、キャリア付着がより起りにくくなるが、潜像に対してトナーが忠実に現像されなくなって、ドット径のバラツキが大きくなり粒状性が低下する。また、トナー濃度を高くした場合、地汚れし易くなる。前記キャリア付着は、静電潜像の画像部又は地肌部にキャリアが付着する現象を示す。それぞれの電界が強いほどキャリア付着し易い。画像部は、トナー現像されることにより電界が弱められるため、地肌部に比べ、キャリア付着は起りにくい。キャリア付着は、感光体ドラムや定着ローラーの傷の原因となる等の不都合を生じるので好ましくない。

【0022】

（2） $20 \mu m$ より小さい粒径を有する粒子の含有量が5重量%以下、（3）より好ましくは3重量%以下である。 $20 \mu m$ より小さい粒子が7重量%より多くなると、粒径分布が広がってきて、磁気ブラシの至るところに磁化の小さな粒子が存在するようになり。キャリア付着が急激に悪くなる。

【0023】

$20 \mu m$ より小さい粒径を有するキャリア粒子の含有割合は0.5重量%以上が好ましい。0.5重量%以上だと、コストをかけずに所望の値を得ることが可能となる。

更に、重量平均粒径 D_w が $22 \sim 32 \mu m$ のキャリア粒子において、 $36 \mu m$ より小さい粒子が90重量%以上、より好ましくは、92重量%以上、 $44 \mu m$ より小さい粒子の含有量が98重量%以上となるシャープな粒径分布の樹脂で被覆されたキャリアは、各キャリア粒子の磁化のばらつきが小さくなり、キャリア付着を大幅に改善できた。

【0024】

本発明においてキャリア、キャリア芯材及びトナーに関して言う重量平均粒径 D_w は、個数基準で測定された粒子の粒径分布（個数頻度と粒径との関係）に基づいて算出されたものである。

この場合の重量平均粒径 D_w は次式で表わされる。

【0025】

【数6】

$$D_w = \{1 / \sum (n D^3)\} \times \{\sum (n D^4)\} \quad \cdots (1)$$

式（1）中、 D は各チャンネルに存在する粒子の代表粒径（ μm ）を示し、 n は各チャンネルに存在する粒子の総数を示す。なお、チャンネルとは、粒径分布図における粒径範囲を等分に分割するための長さを示すもので、本発明の場合には、 $2 \mu m$ の長さを採用した。

また、各チャンネルに存在する粒子の代表粒径としては、各チャンネルに保存する粒子粒径の下限値を採用した。

また、本発明においてキャリア及びキャリア芯材粒子における個数平均粒径 D_p は、個数基準で測定された粒子の粒径分布に基づいて算出されたものである。この場合の個数平均粒径 D_p は以下の式で表わされる。

【0026】

【数7】

$$D_p = (1/N) \times \{\sum n D\}$$

前記式中、 N は計測した全粒子数を示し、 n は各チャンネルに存在する粒子の総数を示し、 D は各チャンネル ($2\mu m$) に存在する粒子粒径の下限値を示す。

【0027】

本発明において粒径分布を測定するための粒度分析計としては、マイクロトラック粒度分析計 (モデル HRA9320-X100: Honeywell 社製) を用いた。

その測定条件は以下の通りである。

[1] 粒径範囲: $100 \sim 8\mu m$

[2] チャンネル長さ (チャンネル幅): $2\mu m$

[3] チャンネル数: 46

[4] 屈折率: 2.42

【0028】

本発明のキャリアは、磁性材料を粉碎し、その粉碎物粒子を所定の粒径が得られるように分級し、この分級により得られた芯材粒子の表面に樹脂被膜を形成することにより得ることができる。

前記分級には、風力分級やふるい分級 (ふるい分け) 等が包含される。キャリア芯材粒子の製造には、振動ふるいが好ましく用いられているが、従来一般的に用いられている振動ふるいでは、小粒径の粒子を分級しようとする、そのふるい (金網) の小さな網目がすぐに詰まってしまうという不都合を生じるため、その分級のための作業性は非常に悪いものであった。

また、特に微粉側を分級する際に収率が大幅に低下し、約30%位しか確保できない。これは、分級処理より除去される粒子の中に、製品部分が混ざってしまうためであり、その結果、コストが数倍高くなってしまいうという不具合があった。

【0029】

本発明者らは、小粒径粒子を効率よく、シャープにカットし得る方法を開発すべく種々検討したところ、ふるい機を用いて粒子を分級する際に、その金網に超音波振動を与えることにより、 $20\mu m$ 未満の小径粒子を効率よく、シャープにカットし得ることを見出した。

金網を振動させる超音波振動は、高周波電流をコンバータに供給して超音波振動に変換することにより得ることができる。この場合のコンバータは、PZT振動子を用いたものである。超音波振動により金網を振動させるためには、コンバータにより発生される超音波振動を、金網に固定した共振部材に伝達させる。超音波振動が伝達された共振部材は、その超音波振動により共振し、そして、その共振部材に固定されている金網を振動させる。金網を振動させる周波数は、 $20 \sim 50kHz$ 、好ましくは $30 \sim 40kHz$ である。共振部材の形状は、金網を振動させるのに適した形状であればよく、通常はリング状である。金網を振動させる振動方向は、垂直方向であるのが好ましい。

【0030】

図1に超音波発振器付振動ふるい機の説明構造図を示す。図1において、(1)は振動ふるい器、(2)は円筒容器、(3)はスプリング、(4)はベース (支持台)、(5)は金網、(6)は共振リング、(7)は高周波電流ケーブル、(8)はコンバータ、(9)はリング状フレームを示す。

図1に示した超音波発振器付振動ふるい器 (円形ふるい機) を作動させるには、ケーブル (7) を介して高周波電流をコンバータ (8) に供給する。コンバータ (8) に供給さ

れた高周波電流は、超音波振動に変換される。コンバータ（８）で発生した超音波振動は、そのコンバータ（８）が固定されている共振リング（８）及びそれに連設するリング状フレーム（９）を垂直方向に振動させる。この共振リング（６）の振動により、共振リング（６）とフレーム（９）に固定されている金網（５）が垂直方向に振動する。

【0031】

本発明のキャリアは、磁性材料の粉碎物粒子を分級することによって、あるいはフェライト、マグネタイト等の芯材の場合には、焼成前の一次造粒品を作った段階で分級し、更に焼成、分級して芯材を得ることもできる。また、芯材の表面に樹脂被膜を形成した後、この樹脂被覆粒子を分級することによっても製造することができる。それぞれの段階の粒子の分級は、前記した超音波発振器付きの振動ふるい機を用いて行なうのが好ましい。

【0032】

（４）本発明者らは、キャリアの磁気束縛力 F_m に関する磁化 M について、大きさを替えたサンプルを試作して検討し、1000エルステッド（Oe）の磁場を印加したときの磁化が、 50 emu/g 以上、より好ましくは 70 emu/g 以上とすることにより、キャリア付着が改良されることを見出した。その上限値は特に制約されないが、通常、 150 emu/g 程度である。

キャリア芯材粒子の磁化が前記範囲よりも小さくなると、キャリア付着が生じやすくなるので好ましくない。

【0033】

本発明のキャリアを構成する芯材粒子の材料としては、従来公知の各種の磁性材料が用いられる。

前記磁化は、以下のようにして測定することができる。

B-Hトレーサー（BHU-60/理研電子（株）製）を使用し、円筒のセルにキャリア芯材粒子 1.0 g を詰めて装置にセットする。磁場を徐々に大きくし、3000エルステッドまで変化させ、次に徐々に小さくして零にした後、反対向きの磁場を徐々に大きくし3000エルステッドとする。更に、徐々に磁場を小さくして零にした後、最初と同じ方向に磁場をかける。このようにして、BHカーブを図示し、その図より1000エルステッドの磁化を算出する。

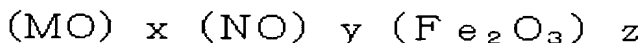
【0034】

（５）～（７）本発明のキャリアで使用する1000エルステッドの磁場を印加したときに、 50 emu/g 以上となる芯材粒子としては、例えば、鉄、コバルトなどの強磁性体、マグネタイト、ヘマタイト、Li系フェライト、Mn-Zn系フェライト、Cu-Zn系フェライト、Ni-Zn系フェライト、Ba系フェライト、Mn系フェライトなどが挙げられる。

フェライトとは、一般に下記式で表わされる焼結体である。

【0035】

【化1】



但し、 $x + y + z = 100 \text{ mol\%}$ であって、M、Nはそれぞれ、Ni、Cu、Zn、Li、Mg、Mn、Sr、Caなどであり、2価の金属酸化物と3価の鉄酸化物との完全混合物から構成されている。

本発明において、より好ましく用いられる1000エルステッドの磁場を印加したときの磁化が 70 emu/g 以上の芯材粒子としては、例えば、鉄系、マグネタイト系、Mn-Mg-Sr系フェライト、Mn系フェライトなどが挙げられる。

【0036】

（８）キャリアの嵩密度は 2.1 g/cm^3 以上、より好ましくは 2.35 g/cm^3 以上であると、キャリア付着防止に有利である。嵩密度が小さい芯材は、多孔性、または表面の凹凸が大きい。

嵩密度が小さいと、1KOeの磁化（ emu/g ）が大きくても、1粒子当たりの実質

的な磁化の値が小さくなるため、キャリア付着に対して不利である。

また、凹凸が大きいと場所によりコート樹脂の厚みが違ってきて、帯電量、および抵抗の不均一性を生じ易く、経時での耐久性、キャリア付着などに影響を与える。

嵩密度を大きくするには、焼成温度を高くすることなどにより可能であるが、芯材同士が融着し易くなり、解碎し難くなるため 2.60 未満が好ましい。したがって、好ましくは、2.10～2.60 g/cm³ であり、より好ましくは 2.35～2.50 g/cm³ である。

【0037】

(9) 本発明のキャリアにおいて、その抵抗率 (Log R · cm) は、好ましくは、11.0～16.0、より好ましくは 12.0～14.0 である。

キャリアの抵抗率が 11.0 よりも低いと、現像ギャップ (感光体と現像スリーブ間の最近接距離) が狭くなった場合、キャリアに電荷が誘導されてキャリア付着が発生し易くなる。感光体の線速度、および、現像スリーブの線速度が大きい場合、悪化の傾向が見られる。また、AC バイアスを印加する場合は顕著である。通常、カラートナー現像用キャリアは十分なトナー付着量を得るため、低抵抗のものが使用されることが一般的である。上記の抵抗範囲のキャリアは、適正なトナー帯電量のもとで使用することにより、十分な画像濃度が得られることが判った。

また、16.0 より大きいとトナーと反対極性の電荷が溜まりやすくなり、キャリアが帯電してキャリア付着が起き易くなる。

【0038】

上記キャリア抵抗率は、次の方法により、測定することができる。

図 2 に示すように、電極間距離 2 mm、表面積 2×4 cm の電極 (12a)、(12b) を収容したフッ素樹脂製容器からなるセル (11) にキャリア (13) を充填し、両極間に 100 V の直流電圧を印加し、ハイレジスタンスメーター 4329 A (4329 A + LJK 5HV LVWDQFH OHWHU; 横川ヒューレットパカード株式会社製) にて直流抵抗を測定し、電気抵抗率 Log R · Ω cm を算出する。

【0039】

上記キャリアの抵抗率の調整は、芯材粒子上の被覆樹脂の抵抗調整、膜厚の制御によって可能である。また、キャリア抵抗調整のために、導電性微粉末を被覆樹脂層に添加して使用することも可能である。上記導電性微粉末としては、導電性 ZnO、Al 等の金属又は金属酸化物粉、種々の方法で調製された SnO₂ 又は種々の元素をドーブした SnO₂、TiB₂、ZnB₂、MoB₂ 等のホウ化物、炭化ケイ素、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリ (パラフェニレンスルフィド)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子、ファーネスブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック等が挙げられる。

これらの導電性微粉末は、以下の方法、即ち、コーティングに使用する溶媒、あるいは被覆用樹脂溶液に導電性微粉末を投入後、ボールミル、ビーズミルなどメディアを使用した分散機、あるいは高速回転する羽根を備えた攪拌機を使用することによって均一に分散することができる。

【0040】

(10) 本発明で用いられるキャリア芯材表面に、高抵抗被覆層 A を形成し、該高抵抗被覆層 A の上に高抵抗被覆層 A より抵抗の低い抵抗被覆層 B が形成すると、小粒径キャリアが低抵抗化することによる、電荷の誘導 (バイアス電圧、および現像ポテンシャルの影響) によるキャリア付着が防止され、地汚れが防止される。

キャリア付着しているキャリア粒子は、平均的なキャリア粒子に比べて、塗膜の均一性が悪く、芯材の一部が露出しているものが多いことが観察される。キャリア被膜が不均一になって膜厚の薄い部分が存在したり、キャリア芯材の一部が露出したりすると、キャリア芯材の低抵抗を反映して、キャリア被膜の抵抗が低くなる。小粒径キャリアにおいて、被膜に不均一な部分が存在し、低抵抗化すると、電荷の誘導 (バイアス電圧、および現像ポテンシャルの影響) によるキャリア付着が激しくなる。

そこで、キャリア芯材表面に予め均一な高抵抗被覆層 A を形成し、芯材の露出部分を実質的になくし、この被覆層 A の上部に更に被覆層 A より抵抗の低い被覆層 B を形成すると、地汚れが少なく、かつキャリア付着の起き難いキャリアが得られた。

【0041】

上記高抵抗被覆層 A の抵抗値の対数 ($\log RA$) は、 $15.5 \Omega \text{cm}$ 以上 (500V の直流抵抗) であることが好ましく、キャリア芯材が実質的に露出しないように設けられていることが好ましい。

被覆層 A の抵抗値の対数 ($\log RA$) が $15.5 \Omega \text{cm}$ 未満の場合は、キャリア芯材の抵抗の影響を受けて、キャリア付着が増える傾向がある。

芯材に近い被覆層が抵抗が高いことは、コート層の深さ方向での抵抗調整剤 (例えばカーボンの場合は、炭素 C の分析) の分布を分析することに、知ることが出来る。

以下、具体的な分析方法を述べる。

コートキャリアを、Pt-Pd (白金-パラジウム) で蒸着 (厚み約 12nm) し、更にタングステン (W) 蒸着を施したのち、集束イオンビーム装置 (Focus-Ion-Beam/FB-2000 (日立製作所製)) を使用して、キャリアの断面積が最大となる面で、 100nm の厚さの切片を作成する。

得られた厚み 100nm の断片を Scanning TEM (走査型透過電子顕微鏡: HD-2000 (日立製作所製)) により観察する。

次に、被膜の厚み方向における視野の任意の点で、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (Energy-Dispersive-X-ray Fluorescence Spectrometer) にて、元素分析する (例えばカーボン、元素 C の分析)。膜厚の測定精度は、 $0.01 \mu \text{m}$ が確保されているが、この膜厚はこのような測定によるものであるもので、前記のようなレーザー光の散乱を利用して測定された値から算出される重量平均粒径 D_w とは直接比較することが難しい。これにより、コート膜の厚み方向における、カーボンの存在状態、比率がわかり、被膜の深さ方向における抵抗の違いを知ることが出来る。

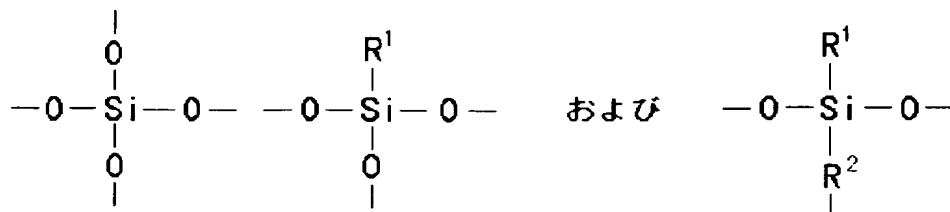
本発明において、キャリア芯材がその表面に有する高抵抗被覆層 A、低抵抗被覆層 B を形成するために使用可能な樹脂としては、キャリアの製造に用いられている従来公知の各種のものをを用いることができる。

【0042】

前記のように、キャリアの製造に用いられている使用可能な樹脂としては、従来公知の各種のものをを用いることができるが、次式で表わされる繰り返し単位を含むシリコン樹脂が好ましく用いられる。

【0043】

【化 2】



式 (2)

【0044】

上記 (2) 式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、炭素数 1~4 の低級アルキル基、またはアリール基 (フェニル基、トリル基など) を示し、 R^2 は炭素数 1~4 のアルキレン基、またはアリーレン基 (フェニレン基など) を示す。

【0045】

上記 (2) 式のアリール基において、その炭素数は 6~20、好ましくは 6~14 である。このアリール基には、ベンゼン由来のアリール基 (フェニル基) の他、ナフタレンやフェナンスレン、アントラセン等の縮合多環式芳香族炭化水素由来のアリール基及びビフ

エニルやターフェニル等の鎖状多環式芳香族炭化水素由来のアリール基等が包含される。

該アリール基には、各種の置換基が結合していてもよい。

【0046】

本発明では、前記シリコン樹脂としてストレートシリコン樹脂を用いることができる。このようなものとしては、KR271、KR272、KR282、KR252、KR255、KR152（信越化学工業社製）、SR2400、SR2406（東レダウコーニングシリコン社製）などが挙げられる。

【0047】

本発明では、前記シリコン樹脂として変性シリコン樹脂を用いることができる。このようなものとしては、エポキシ変性シリコン、アクリル変性シリコン、フェノール変性シリコン、ウレタン変性シリコン、ポリエステル変性シリコン、アルキッド変性シリコンなどが挙げられる。

上記変性シリコン樹脂の具体例としては、エポキシ変性物：ES-1001N、アクリル変性シリコン：KR-5208、ポリエステル変性物：KR-5203、アルキッド変性物：KR-206、ウレタン変性物：KR-305（以上、信越化学工業社製）、エポキシ変性物：SR2115、アルキッド変性物：SR2110（東レダウコーニングシリコン社製）などが挙げられる。

【0048】

更に、本発明では、以下に示すものを単独または上記シリコン樹脂と混合して使用することも可能である。

ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体（スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体（スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン- α -クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、メラミン樹脂、フッ素系樹脂などが挙げられる。

【0049】

キャリア芯材粒子表面に樹脂層を形成するための方法としては、スプレードライ法、浸漬法、あるいはパウダーコーティング法など公知の方法が使用できる。

特に、流動床型コーティング装置を用いる方法は、均一な塗付膜を形成するのに有効である。

キャリア芯材粒子表面上に形成する樹脂層の厚みは、通常0.02~1 μ m、好ましくは0.03~0.8 μ mである。

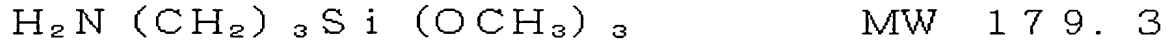
(11) 前述のシリコン樹脂からなる樹脂被覆層にアミノシランカップリング剤を含有させることにより、耐久性の良好な(1)~(10)のいずれかに記載のキャリアを得ることができる。

【0050】

本発明で用いるアミノシランカップリング剤としては以下のようなものが挙げられる。含有量は、0.001~30重量%が好ましい。

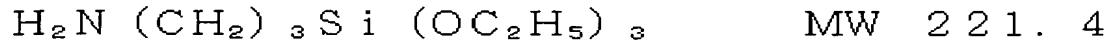
【0051】

【化3】



【0052】

【化4】



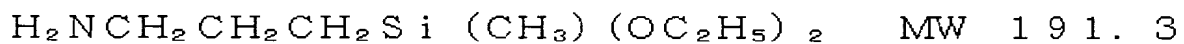
【0053】

【化5】



【0054】

【化6】



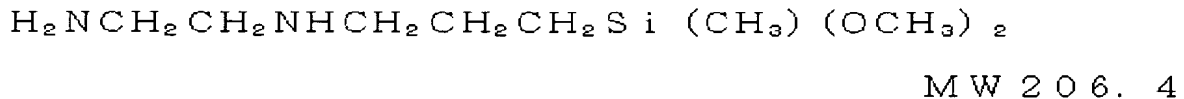
【0055】

【化7】



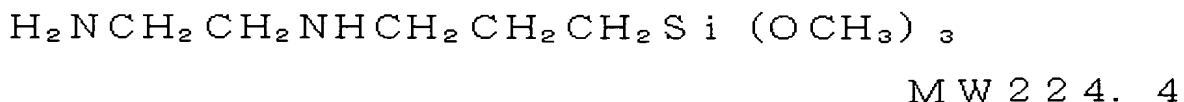
【0056】

【化8】



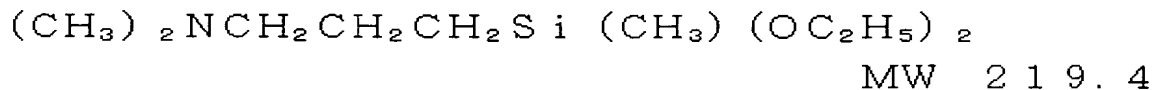
【0057】

【化9】



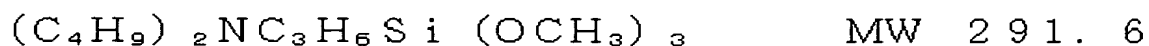
【0058】

【化10】



【0059】

【化11】



【0060】

(13) トナーとキャリアとからなる電子写真用現像剤において、該キャリアが(1)～(11)のいずれかに記載のキャリアであり、該トナーによるキャリアの被覆率が50%のときの該トナーの帯電量が $15 \sim 35 \mu\text{C/g}$ とすることにより、地汚れ、キャリア付着の更に良好な電子写真用現像剤が得られる。

【0061】

本発明のキャリアとトナーとからなる現像剤において、トナーによるキャリアの被覆率は、10～90%、好ましくは20～80%である。また、本発明の現像剤において、トナーによるキャリアの被覆率が50%のときのトナーの帯電量は、好ましくは10～50 $\mu\text{c/g}$ 、より好ましくは15～35 $\mu\text{c/g}$ である。

帯電量が10 $\mu\text{c/g}$ より低いと、地汚れ、およびトナー飛散が多くなる。また、50 $\mu\text{c/g}$ より大きいとキャリア付着が起き易くなる。35 $\mu\text{c/g}$ 未満ではキャリア付着が大変良好である。

【0062】

現像剤の帯電量は以下の方法で測定することができる。これを図3に示す。

一定量の現像剤を、両端に金属メッシュを備えた導体容器（ケージ）に入れる。メッシュ（ステンレス製）の目開きはトナーとキャリアの粒径の中間のもの（目開き20 μm ）を選び、トナーがメッシュの間を通過するように設定する。ノズルから圧縮窒素ガス（1 kgf/cm^2 ）を60秒間吹き付けて、トナーをケージの外へ飛び出させると、ケージ内にトナーの電荷と逆極性を持ったキャリアが残される。

その電荷量Qと、飛び出したトナーの質量Mを測定し、単位質量当たりの電荷量を帯電量Q/Mとして算出する。トナー帯電量は $\mu\text{c/g}$ で表示される。

なお、前記被覆率は以下の式で算出される。

【0063】

【数8】

$$\text{被覆率 (\%)} = (W_t/W_c) \times (\rho_c/\rho_t) \times (D_c/D_t) \times (1/4) \times 100$$

前記式中、 D_c はキャリアの重量平均粒径（ μm ）、 D_t はトナーの重量平均粒径（ μm ）、 W_t はトナーの重量（g）、 W_c はキャリアの重量（g）、 ρ_t はトナー真密度（ g/cm^3 ）、 ρ_c はキャリア真密度（ g/cm^3 ）をそれぞれ表わす。

【0064】

（14）重量平均粒径5 μm 以下のトナーと、（1）～（11）のいずれかのキャリアを使用し現像剤とすると、特に粒状性が良くなり、更に高画質化が達成される。

本発明の現像剤は、前記キャリアとトナーとからなる。

本発明に使用されるトナーは、熱可塑性樹脂を主成分とするバインダー樹脂中に、着色剤、微粒子、そして帯電制御剤、離型剤等を含有させたものであり、従来公知の各種のトナーを用いることができる。このトナーは、重合法、造粒法などの各種のトナー製法によって作成された不定形または球形のトナーであることができる。また、磁性トナー及び非磁性トナーのいずれも使用可能である。

【0065】

トナーのバインダー樹脂としては以下のものを、単独あるいは混合して使用できる。

スチレン系バインダー樹脂として、ポリスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレンーp-クロルスチレン共重合体、スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸ブチル共重合体、スチレンー α -クロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体；アクリル系バインダーとして、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートが挙げられ、その他、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂肪族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワ

ックスなどが挙げられる。

また、ポリエステル樹脂は、スチレン系やアクリル系樹脂に比して、トナーの保存時の安定性を確保しつつ、より熔融粘度を低下させることが可能である。このようなポリエステル樹脂は、例えば、アルコールとカルボン酸との重縮合反応によって得ることができる。

【0066】

アルコールとしては、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオールなどのジオール類、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのエーテル化ビスフェノール類、これらを炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した2価のアルコール単位体、その他の2価のアルコール単位体、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエスリトール、ジペンタエスリトール、トリペンタエスリトール、蔗糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等の三価以上の高アルコール単量体を挙げるができる。

【0067】

また、ポリエステル樹脂を得るために用いられるカルボン酸としては、例えばパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらを炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した2価の有機酸単量体、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルとリノレン酸からの二量体、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸エンボール三量体酸、これらの酸の無水物等の三価以上の多価カルボン酸単量体を挙げるができる。

【0068】

エポキシ系樹脂としては、ビスフェノールAとエポクロロヒドリンとの重縮合物等があり、例えば、エポミックR362、R364、R365、R366、R367、R369(以上、三井石油化学工業(株)製)、エポトートYD-011、YD-012、YD-014、YD-904、YD-017、(以上、東都化成(株)製)エポコート1002、1004、1007(以上、シェル化学社製)等の市販のものが挙げられる。

【0069】

本発明に使用される着色剤としては、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、ハンザイエローG、ローダミン6Gレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、染顔料など、従来公知のいかなる染顔料をも単独あるいは混合して使用し得る。

【0070】

また、トナーに磁性体を含有させて磁性トナーとすることも可能である。磁性体としては、鉄、コバルトなどの強磁性体、マグネタイト、ヘマタイト、Li系フェライト、Mn-Zn系フェライト、Cu-Zn系フェライト、Ni-Znフェライト、Baフェライトなどの微粉末が使用できる。

【0071】

トナーの摩擦帯電性を十分に制御する目的で、いわゆる帯電制御剤、例えばモノアゾ染

料の金属錯塩、ニトロフミン酸およびその塩、サリチル酸、ナフトエ塩、ジカルボン酸の Co、Cr、Fe 等の金属錯体アミノ化合物、第 4 級アンモニウム化合物、有機染料などを含有させることができる。

【0072】

さらにまた、本発明で用いるトナーには必要に応じて離型剤を添加してもよい。

離型材料としては、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、カルナウバワックス、マイクロクリスタリンワックス、ホホバワックス、ライスワックス、モンタン酸ワックス等を単独または混合して用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0073】

トナーには、添加剤を添加することができる。良好な画像を得るためには、トナーに十分な流動性を付与することが肝要である。これには、一般に流動性向上材として疎水化された金属酸化物の微粒子や、滑剤などの微粒子を外添することが有効であり、金属酸化物、有機樹脂微粒子、金属石鹸などを添加剤として用いることが可能である。これら添加物の具体例としては、ポリテトラフルオルエチレン等のフッ素樹脂、ステアリン酸亜鉛のごとき滑剤や、酸化セリウム、炭化ケイ素などの研磨剤；例えば表面を疎水化した SiO_2 、 TiO_2 等の無機酸化物などの流動性付与剤；ケーキング防止剤として知られるもの、および、それらの表面処理物などが挙げられる。トナーの流動性を向上させるためには、特に、疎水性シリカが好ましく用いられる。

【0074】

本発明で用いるトナーにおいて、その重量平均粒径 D_t は $9.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $7.5 \sim 3.5 \mu\text{m}$ である。キャリアに対するトナーの割合は、キャリア 100 重量部当り、トナー 2～25 重量部、好ましくは 3～20 重量部の割合である。

なお、トナー粒径はコールターカウンター（コールターカウンター社製）を用いて測定した。

【0075】

キャリアとして、前記（1）～（11）のいずれかに記載のキャリアを用い、トナーによるキャリアの被覆率が 50% のときの該トナーの帯電量が $10 \sim 50 \mu\text{c/g}$ であり、トナーの重量平均粒径が $3.5 \sim 7.5 \mu\text{m}$ を用い、かつ、現像スリーブと感光体の距離が 0.4 mm 以下であり、かつ現像バイアスとして交流電圧を印加することを特徴とする電子写真現像方法により、キャリア付着の少ない、高画質を得ることができる。

本発明の現像方法は、前記した本発明のキャリア、トナー、および現像剤を用いて潜像を現像する方法である。該方法においては、外部から印加する現像バイアスとして、直流電圧に交流電圧を重ねさせた交流電圧を印加すると、十分な画像濃度が得られる。特に、ハイライトの粒状性が良好となる。

【0076】

更に、現像バイアスとして、直流電圧のみを印加すると、キャリア付着、エッジ効果が大幅に改善され、また、地汚れに対する余裕度が大きくなるため、キャリアに対するトナー被覆率を上げられること、またトナー帯電量、および現像バイアスを下げることが可能となり、画像濃度アップを図ることができるので好ましい。

【0077】

なお、感光体と、この感光体の表面を帯電させる帯電ブラシと、前記感光体の表面に形成される静電潜像を前記のキャリア、および現像剤を用いて現像する現像部と、前記感光体の表面に残存する現像剤を払拭するブレードとを具備することを特徴とするプロセスカートリッジとして電子写真システムに採用することができた。

【0078】

次に、図面により本発明の電子写真現像方法ならびに電子写真現像装置の例を詳しく説明するが、これら例は、本発明を説明するためのものであって、本発明を限定するためのものではない。

図 4 は、本発明の電子写真現像方法および現像装置を説明するための概略図であり、下

記するような変形例も本発明の範疇に属するものである。

図4において、潜像担持体である感光体ドラム(20)に対向して配設された現像装置(40)は、現像剤担持体としての現像スリーブ(41)、現像剤収容部材(42)、規制部材としてのドクターブレード(43)、支持ケース(44)等から主に構成されている。

感光体ドラム(20)側に開口を有する支持ケース(44)には、内部にトナー(21)を収容するトナー収容部としてのトナーホッパー(45)が接合されている。トナーホッパー(45)に隣接した、トナー(21)とキャリア粒子(23)とからなる現像剤を収容する現像剤収容部(46)には、トナー粒子(21)とキャリア粒子(23)を攪拌し、トナー粒子に摩擦/剥離電荷を付与するための、現像剤攪拌機構(47)が設けられている。

【0079】

トナーホッパー(45)の内部には、図示しない駆動手段によって回転されるトナー供給手段としてのトナーアジテータ(48)及びトナー補給機構(49)が配設されている。トナーアジテータ(48)及びトナー補給機構(49)は、トナーホッパー(45)内のトナー(21)を現像剤収容部(46)に向けて攪拌しながら送り出す。

感光体ドラム(20)とトナーホッパー(45)との間の空間には、現像スリーブ(41)が配設されている。図示しない駆動手段で図の矢印方向に回転駆動される現像スリーブ(41)は、キャリア粒子(23)による磁気ブラシを形成するために、その内部に現像装置(40)に対して相対位置不変に配設された、磁界発生手段としての図示しない磁石を有する。

現像剤収容部材(42)の、支持ケース(44)に取り付けられた側と対向する側には、規制部材(ドクターブレード)(43)が一体的に取り付けられている。規制部材(ドクターブレード)(43)は、この例では、その先端と現像スリーブ(41)の外周面との間に一定の隙間を保った状態で配設されている。

【0080】

このような装置を非限定的に用い、本発明の現像方法は、次のように遂行される。即ち、上記構成により、トナーホッパー(45)の内部からトナーアジテータ(48)、トナー補給機構(49)によって送り出されたトナー(21)は、現像剤収容部(46)へ運ばれ、現像剤攪拌機構(47)で攪拌されることによって、所望の摩擦/剥離電荷が付与され、キャリア粒子(23)と共に現像剤として、現像スリーブ(41)に担持されて感光体ドラム(20)の外周面と対向する位置まで搬送され、トナー(21)のみが感光体ドラム(20)上に形成された静電潜像と静電的に結合することにより、感光体ドラム(20)上にトナー像が形成される。

【0081】

図5はこのような現像装置を有する画像形成装置の一例を示す断面図である。ドラム状の像担持体すなわち感光体ドラム(20)の周囲に、像担持体帯電部材(32)、像露光系(33)、現像(装置)機構(40)、転写機構(50)、クリーニング機構(60)、除電ランプ(70)が配置されていて、この例の場合、像担持体帯電部材(32)の表面は感光体(20)の表面とは約0.2mmの間隙を置いて非接触状態にあり、帯電部材(32)により感光体(20)に帯電を施す際、帯電部材(32)に図示してない電圧印加手段によって直流成分に交流成分を重畳した電界により感光体に帯電を与えることにより、帯電ムラを低減することが可能であり、効果的である。現像方法を含む画像形成方法は、以下の動作で行なわれる。

【0082】

画像形成の一連のプロセスは、ネガポジプロセスで説明を行なうことができる。有機光導電層を有する感光体(OPC)に代表される像担持体(20)は除電ランプ(70)で除電され、帯電チャージャや帯電ローラといった帯電部材(32)で均一にマイナスに帯電され、レーザー光学系(33)より照射されるレーザー光で潜像形成(この例では露光部電位の絶対値は、非露光部電位の絶対値より低電位となる)が行なわれる。

【0083】

レーザー光は半導体レーザーから発せられて、高速で回転する多角柱の多面鏡（ポリゴン）等により像担持体すなわち感光体（20）の表面を、像担持体（20）の回転軸方向に走査する。このようにして形成された潜像が、現像装置、現像手段又は現像装置（40）にある現像剤担持体である現像スリーブ（41）上に供給されたトナー粒子及びキャリア粒子の混合物からなる現像剤により現像され、トナー可視像が形成される。潜像の現像時には、電圧印加機構（図示せず）から現像スリーブ（41）に、像担持体（20）の露光部と非露光部の間に、ある適当な大きさの電圧またはこれに交流電圧を重ねた現像バイアスが印加される。

【0084】

一方、転写媒体（例えば紙）（80）が、給紙機構（図示せず）から給送され、上下一対のレジストローラ（図示せず）で画像先端と同期をとって像担持体（20）と転写部材（50）との間に給送され、トナー像が転写される。このとき、転写部材（50）には、転写バイアスとして、トナー帯電の極性と逆極性の電位が印加されることが好ましい。その後、転写媒体または中間転写媒体（80）は像担持体（20）より分離され、転写像が得られる。

また、像担持体上に残存するトナー粒子は、クリーニング部材としてのクリーニングブレード（61）にて、クリーニング機構（60）内のトナー回収室（62）へ回収される。

回収されたトナー粒子は、トナーリサイクル手段（図示せず）により現像部および／またはトナー補給部に搬送され、再使用されても良い。

画像形成装置は、上述の現像装置を複数配置し、転写媒体上へトナー像を順次転写した後、定着機構へ送り、熱等によってトナーを定着する装置であっても良く、一端中間転写媒体上へ複数のトナー像を転写し、これを一括して転写媒体に転写後同様の定着を行なう装置であっても良い。

【0085】

図6には、本発明による電子写真現像方法を用いた別のプロセス例を示す。感光体（20）は導電性支持体上に少なくとも感光層が設けてなり、駆動ローラ（24a）、（24b）により駆動され、帯電ローラ（32）による帯電、光源（33）による像露光、現像装置（40）による現像、帯電器（50）を用いる転写、光源（26）によるクリーニング前露光、ブラシ状クリーニング手段（64）及びクリーニングブレード（61）によるクリーニング、除電光源（70）による除電が繰返し行なわれる。図6においては、感光体（20）（勿論この場合は支持体が透光性である）に支持体側よりクリーニング前露光の光照射が行なわれる。

【0086】

図7には、本発明のプロセスカートリッジの1例が示される。このプロセスカートリッジは、本発明のキャリアを使用し、感光体（20）と、近接型のブラシ状接触帯電手段（32）、本発明の現像剤を収納せる現像手段（40）、クリーニング手段としてのクリーニングブレード（61）を少なくとも有するクリーニング手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジである。本発明においては、上述の各構成要素をプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンタ等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成することができる。

【実施例】**【0087】**

以下、本発明を実施例及び比較例を用いて説明する。以下において、「部」は重量部を表わす。

トナーの製造例

（トナー製造例1）

ポリエステル樹脂

100部

キナクリドン系マゼンタ顔料

3.5部

含フッ素4級アンモニウム塩

4部

以上の各成分をブレンダーにて充分に混合した後、2軸式押出し機にて熔融混練し、放冷後カッターミルで粗粉碎し、ついでジェット気流式微粉碎機で微粉碎し、さらに風力分級機を用いて分級して、重量平均平均粒径 $6.8\mu\text{m}$ 、真比重 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ のトナー母粒子を得た。

更に、このトナー母粒子100部に対して、疎水性シリカ微粒子（R972：日本アエロジル社製）0.8部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して、トナーIを得た。

【0088】

(トナー製造例2)

トナー製造例1と全く同様にして母体トナーを作成し、重量平均粒径 $4.6\mu\text{m}$ の疎水性シリカ微粒子（R972：日本アエロジル社製）の添加量1.2部、真比重 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ のトナーIIを得た。

【0089】

キャリアの製造例

(キャリア製造例1)

シリコン樹脂（SR2411 トーレダウコーニングシリコン社製）を希釈して、シリコン樹脂溶液（固形分：5%）を得た。

流動床型コーティング装置を用いて、表1に示した性状を持つキャリア芯材粒子（a）（CuZn系フェライト、1KOeの磁化 $57\text{emu}/\text{g}$ ）5Kgの各粒子表面上に、上記のシリコン樹脂溶液を、 90°C の雰囲気下で $30\text{g}/\text{min}$ の割合で塗布し、更に 230°C で2時間加熱して、膜厚 $0.35\mu\text{m}$ 、真比重 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ のキャリアAを得た。膜厚の調整はコート液量により行なった。

【0090】

(キャリア製造例2)

表1のキャリア芯材粒子（b）を使用する以外は製造例1と全く同様にして、膜厚 $0.35\mu\text{m}$ 、真比重 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ のキャリアBを得た。

【0091】

(キャリア製造例3)

表1のキャリア芯材粒子（c）を使用する以外は製造例1と全く同様にして、膜厚 $0.34\mu\text{m}$ 、真比重 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ のキャリアCを得た。

【0092】

(キャリア製造例4)

表1のキャリア芯材粒子（d）を使用する以外は製造例1と全く同様にして、膜厚 $0.36\mu\text{m}$ 、真比重 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ の比較用キャリアDを得た。

【0093】

(キャリア製造例5)

表1のキャリア芯材粒子（e）を使用する以外は製造例1と全く同様にして、膜厚 $0.35\mu\text{m}$ 、真比重 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ の比較用キャリアEを得た。

【0094】

(キャリア製造例6)

表1のキャリア芯材粒子（f）を使用する以外は製造例1と全く同様にして、膜厚 $0.34\mu\text{m}$ 、真比重 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ の比較用キャリアFを得た。

【0095】

(キャリア製造例7)

表1のキャリア芯材粒子（g）を使用する以外は製造例1と全く同様にして、膜厚 $0.35\mu\text{m}$ 、真比重 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ のキャリアGを得た。

【0096】

(キャリア製造例8)

表1のキャリア芯材粒子（h）（MnMgSrフェライト、1KOeの磁化 $73\text{emu}/\text{g}$ ）を使用する以外は製造例1と全く同様にして、膜厚 $0.37\mu\text{m}$ 、真比重 $4.9\text{g}/\text{cm}^3$ のキャリアHを得た。

／ cm^3 のキャリア H を得た。

【0097】

(キャリア製造例 9)

表 1 のキャリア芯材粒子 (i) (Mn フェライト、1 KOe の磁化 80 emu/g) を使用する以外は製造例 1 と全く同様にして、膜厚 $0.35 \mu\text{m}$ 、真比重 5.1 g/cm^3 のキャリア I を得た。

【0098】

(キャリア製造例 10)

表 1 のキャリア芯材粒子 (j) (マグネタイト、1 KOe の磁化 81 emu/g) を使用する以外は製造例 1 と全く同様にして、膜厚 $0.36 \mu\text{m}$ 、真比重 5.3 g/cm^3 のキャリア J を得た。

【0099】

(キャリア製造例 11)

表 1 のキャリア芯材粒子 (k) (CuZn フェライト、1 KOe の磁化 58 emu/g 、嵩比重 2.43 g/cm^3) を使用する以外は製造例 1 と全く同様にして、膜厚 $0.36 \mu\text{m}$ 、真比重 5.1 g/cm^3 のキャリア K を得た。

【0100】

(キャリア製造例 12)

シリコン樹脂 (SR2411: トーレダウコーニングシリコン社製) 中に、樹脂固形分に対して 7 重量% のカーボン (ライオンアクゾ社製、ケッチェンブラック ECDJ600) を添加し、ボールミルを使用して 60 分間分散し、この分散液を希釈して固形分 5 wt% の分散液を得た。次に、流動床型コーティング装置を用いて、表 1 に示したキャリア芯材粒子 (b) 5 Kg の各粒子表面上に、上記のシリコン樹脂溶液を、 100°C の雰囲気下で 30 g/min の割合で塗布し、更に 250°C で 2 時間加熱して、膜厚 $0.35 \mu\text{m}$ 、真比重 5.0 g/cm^3 のキャリア L を得た。膜厚の調整はコート液量により行なった。

【0101】

(キャリア製造例 13)

シリコン樹脂 (SR2411、トーレダウコーニングシリコン社製) を希釈して、シリコン樹脂溶液 (固形分: 2.5%) を作製した。

次に、流動床型コーティング装置を用いて、表 1 に示したキャリア芯材粒子 (b) 5 Kg の各粒子表面上に、前記のシリコン樹脂溶液を、 90°C の雰囲気下で約 15 g/min の割合で塗布し、この状態のキャリアを少量サンプリングして、更に 240°C で 2 時間加熱した。蛍光 X 線により膜厚を測定したところ、 $0.08 \mu\text{m}$ のシリコン樹脂からなる高抵抗被覆層 A が形成されていた。更に、高抵抗被覆層 A が形成された芯材粒子を使用する以外は、製造例 12 と全く同様にして、膜厚 $0.37 \mu\text{m}$ 、真比重 4.9 g/cm^3 のキャリア M を得た。

被覆層 A の抵抗は、 $\text{Log } R_A = 15.7 \Omega\text{cm}$ 、被覆層 A の上に被覆層 B を積層した被覆層の抵抗値は、 $\text{Log } R = 13.6 \Omega\text{cm}$ であった。

【0102】

(キャリア製造例 14)

シリコン樹脂 (SR2411: トーレダウコーニングシリコン社製) を希釈して、固形分 5% のシリコン樹脂溶液を得た。固形分に対して、2.0 重量% のアミノシランカップリング剤 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を添加し、流動床型コーティング装置を用いて、表 1 に示したキャリア芯材粒子 (b) 5 Kg の各粒子表面上に、上記のシリコン樹脂溶液を、 90°C の雰囲気下で 30 g/min の割合で塗布し、更に 230°C で 2 時間加熱して、膜厚 $0.34 \mu\text{m}$ 、真比重 5.0 g/cm^3 のキャリア N を得た。膜厚の調整はコート液量により行なった。

【0103】

(キャリア製造例 15)

キャリアの焼成温度を 300°C とする以外は製造例2と全く同様にして、膜厚 $0.35\mu\text{m}$ 、真比重 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ のキャリアOを得た。

【0104】

(キャリア製造例16)

表1のキャリア芯材(d)5Kgを、350メッシュをセットした超音波発振振動子を有する振動ふるい機で5分間振動させ、メッシュを通過した芯材を更に635メッシュをセットした超音波発振振動子付きの振動ふるい機で5分間振動させ、表1に示す性状を持つキャリア芯材(1)を得た。振動ふるい機は図1に示す構造を有するもので、フレーム(9)に支持された $70\text{cm}\phi$ の金網(350メッシュ、または635メッシュ)(5)に直接接触して共振リング(6)を取付け、そのリング(6)に36kHzの超音波を発振する振動子(8)を設けたふるい装置(1)である。金網(5)は、ベース(4)にスプリング(3)を介して支持された円筒容器(2)内に配設されている。ベース(4)内には図示しない振動モータが設置され、その駆動により発生する高周波電流は、ケーブル(7)を介して共振リング(6)に取付けた振動子(8)に送られ、超音波が発振される。この超音波により、共振リング(6)が振動し、その振動は網面(5)全体の垂直方向の振動を生じさせる。円筒容器(2)内の金網(5)上に供給されたキャリア芯材(d)はふるい処理を受けた後、最終的に円筒容器(2)の金網の上にキャリア芯材(1)として回収された。メッシュの目詰まりは全くなかった。超音波発振器付きの振動ふるい機(1)を用いることにより、 $20\mu\text{m}$ 未満の比率を8.0重量%から1.8重量%と極めて少量にすることができた。収率は、約92重量%あった。このキャリア芯材(1)を用い、キャリア製造例1と全く同じ方法でコートキャリアP得た。

【0105】

(キャリア製造例17)

キャリア製造例4において、キャリア芯材(d)を用いて得た比較用のキャリアDを、キャリア製造例16で用いたふるい装置(1)により、製造例16と全く同じ方法でふるい処理(350メッシュ→635メッシュ)して、表1に示す粒径特性をもつ本発明のキャリアD'を得た。キャリアDは $20\mu\text{m}$ 未満の粒子を8.1重量%含有するものであったが、ふるい処理により、キャリアD'の $20\mu\text{m}$ 未満粒子含有量は2.5重量%となっていた。ふるい処理中、メッシュの目詰まりは全くなかった。

【0106】

(現像剤の作成及び評価)

以上のトナー製造例1及び2で得たトナーI及びトナーIIと、キャリア製造実施例1～17で得たキャリアA～D'を用いて、種々の現像剤を製造した。

また、得られた現像剤を用いて画像形成を行ない、その画像品質確認および信頼性試験等の特性試験を行なった。

なお、画像はイマジオカラー4000(リコー製デジタルカラー複写機・プリンター複合機)を使用し、次の現像条件で作成した。

現像ギャップ(感光体-現像スリーブ): 0.35mm

ドクターギャップ(現像スリーブ-ドクター): 0.65mm

感光体線速度 $200\text{mm}/\text{sec}$

(現像スリーブ線速度/感光体線速度) = 1.80

書込み密度: 600dpi

帯電電位(Vd): -600V

画像部(べた原稿)にあたる部分の露光後の電位(Vl): -150V

現像バイアス: DC- 500V /交流バイアス成分: 2KHz 、 -100

V- 900V 、 $50\%\text{duty}$

品質評価は転写紙上で実施、但しキャリア付着は現像後転写前の状態を感光体上から粘着テープに転写して観察した。

【0107】

以下の画像形成の実施例において採用した試験方法は次のとおりである。

(1) 画像濃度：上記現像条件における、30mm×30mmのベタ部の中心をX-Rite 938分光測色濃度計で、5個所測定し平均値を出す。

(2) ハイライト部の均一性：下記の式で定義された粒状度（明度範囲：50～80）を測定し、その数値を下記のようにランクに置き換え、表示した（ランク10が最良）。

$$\text{粒状度} = \exp(aL + b) \left\{ \left(\sum_{f=0}^{\infty} (S(f)) \right)^{1/2} \text{VTF}(f) df \right\}$$

L：平均明度

f：空間周波数 (cycle/mm)

WS(f)：明度変動のパワースペクトラム

VTF(f)：視覚の空間周波数特性

a, b：定数

<ランク>

ランク10：-0.10～0

ランク9：0～0.05

ランク8：0.05～0.10

ランク7：0.10～0.15

ランク6：0.15～0.20

ランク5：0.20～0.25

ランク4：0.25～0.30

ランク3：0.30～0.40

ランク2：0.40～0.50

ランク1：0.50以上

(3) 地汚れ：上記現像条件における地肌部のよごれを10段階で評価した。ランクが高いほど地汚れが少なく、ランク10が最良。

評価方法／転写紙上の地肌部（非画像部）に付着しているトナーの個数を数え、1cm² 当たり付着個数に換算して、地汚れランクとした。各ランクとトナー付着数（⇒個/cm²）は以下の通りである。

ランク10：0～36

ランク9：37～72

ランク8：73～108

ランク7：109～144

ランク6：145～180

ランク5：181～216

ランク4：217～252

ランク3：253～288

ランク2：289～324

ランク1：325以上

(4) キャリア付着：キャリア付着が発生すると、感光体ドラムや定着ローラーの傷の原因となり、画像品質の低下を招く。キャリア付着しても一部のキャリアしか紙に転写してこないため、感光体ドラム上から粘着テープで転写して評価した。

副走査方向に2ドットライン（100 lpi/inch）の画像パターンを作成し、直流バイアス400Vを印加して現像し、2ドットラインのライン間に付着したキャリアの個数（面積100cm²）粘着テープで転写し、その個数を以下のようにランクで置き換え、表示した。ランク10が最良。

ランク10：0

ランク9：1～10個

ランク8：11～20個

ランク7：21～30個

ランク6：31～50個

ランク5：51～100個

ランク 4 : 101 ~ 300 個
ランク 3 : 301 ~ 600 個
ランク 2 : 601 ~ 1000 個
ランク 1 : 1000 個以上

(5) 20K ラン後の地汚れ：初期画像出しに使用したマゼンタトナー I、またはトナー I を補給しながら画像面積率 6% の文字画像チャートで 5 万枚のランニング評価を行なった。上記現像条件における地肌部の地汚れを前記 (3) と同じ基準でランク評価した。

【0108】

(実施例 1)

キャリア A (100 部) に対して、トナー I (11.4 部) を加えて、ボールミルで 20 分攪拌して、11.3 Wt % の現像剤を作成した。キャリアに対するトナーの被覆率は 50% であり、トナー帯電量は、 $-39 \mu\text{C/g}$ であった。

次に、前記現像条件のリコー製イマジオカラー 4000 を使用し、前述の測定評価方法により、まず画像品質の確認を行なった。

画像濃度は 1.59、ハイライトの均一性はランク 7、地汚れはランク 7、キャリア付着はランク 5 であった。引き続き、画像面積率 6% の文字画像チャートで 2 万枚のランニング評価を行なった。2 万枚ランニング後に、地汚れを確認したところ、地汚れはランク 6 と良好なレベルであり、高画質が維持されていた。

【0109】

(比較例 1)

キャリア D (100 部) に対して、トナー I (13.1 部) を加えて、ボールミルで 20 分攪拌して、11.6 Wt % の現像剤を作成した。キャリアに対するトナーの被覆率は 50% であり、トナー帯電量は、 $-38 \mu\text{C/g}$ であった。

実施例 1 と全く同様にして、イマジオカラー 4000 で評価を行なったところ、実施例 1 に対して、画像濃度は 1.63 と変わらなかったが、ハイライトの均一性はランク 3、地汚れはランク 3、キャリア付着はランク 2 であり、画質、信頼性ともに良くなかった。引き続き、画像面積率 6% の文字画像チャートで 2 万枚のランニング評価を行なった。2 万枚ランニング後に、地汚れを確認したところ、地汚れは更に悪くなり、ランク 2 であった。

【0110】

(実施例 2 ~ 15 及び比較例 2 ~ 3)

トナーとキャリアの組み合わせを表 2 に示すように変更して、被覆率 50% の現像剤を作成した以外は、実施例 1 と全く同様にして評価を行なった。

キャリア製造例 (キャリア芯材特性、およびキャリア特性) を表 1-1、表 1-2 に示す。

【0111】

(実施例 16)

実施例 2 で作成したものと全く同じ現像剤を用い、現像バイアスとして、DC 成分 (-450 V) のみ印加して画像形成を行ない、実施例 1 と同様に、品質評価、信頼性の評価を行なった。結果を、表 2 に示す。

【0112】

【表 1-1】

キャリア製 造実施例	キャリア ア名	キャリア 芯材名	重量平 均粒径 Dw(μ)	20 μ m以下 の重 量%	36 μ m 以下の 重量%	44 μ m 以下の 重量%	磁化 (emu/ g)	芯材の組成	高密度 (g/cm ³)
製造例1	A	芯材(a)	28.0	6.7	92.0	98.1	57	CuZnフェライト	2.22
製造例2	B	芯材(b)	28.2	4.3	94.7	99.1	57	CuZnフェライト	2.20
製造例3	C	芯材(c)	24.2	4.4	96.0	99.5	57	CuZnフェライト	2.18
製造例4*	D	芯材(d)	28.1	8.0	93.0	98.1	57	CuZnフェライト	2.17
製造例5*	E	芯材(e)	29.3	4.6	82.3	93.6	57	CuZnフェライト	2.19
製造例6*	F	芯材(f)	28.3	8.6	85.1	95.0	57	CuZnフェライト	2.17
製造例7	G	芯材(g)	28.3	2.4	94.6	99.0	57	CuZnフェライト	2.21
製造例8	H	芯材(h)	28.4	4.1	95.1	99.3	73	MnMgSrフェライト	2.20
製造例9	I	芯材(i)	28.2	3.9	95.3	99.1	80	Mnフェライト	2.19
製造例10	J	芯材(j)	28.0	4.2	94.9	99.0	81	マグネタイト	2.22
製造例11	K	芯材(k)	28.1	4.0	94.5	98.8	58	CuZnフェライト	2.43
製造例12	L	芯材(b)	28.2	4.3	94.7	99.1	57	CuZnフェライト	2.20
製造例13	M	芯材(b)	28.2	4.3	94.7	99.1	57	CuZnフェライト	2.20
製造例14	N	芯材(b)	28.2	4.3	94.7	99.1	57	CuZnフェライト	2.20
製造例15	O	芯材(b)	28.2	4.3	94.7	99.1	57	CuZnフェライト	2.20
製造例16	P	芯材(l)	28.4	1.8	94.2	99.7	57	CuZnフェライト	2.19
製造例17	D'	芯材(d)	28.5	2.3	95.0	99.6	57	CuZnフェライト	2.17

* 比較例

【表 1-2】

樹脂被覆キャリアの特性									
キャリア製 造実施例	キャリア抵抗 LogR(Ω _c m)	下地コート	7ミシランカブ リング剤含有 量%	重量平均粒 径Dw(μ m)	20μm以 下の重量%	36μm以 下の重量%	44μm以 下の重量%	Dw/Dp	膜厚 (μm)
製造例1	15.1	なし	0	28.7	6.6	91.3	98.2	1.16	0.35
製造例2	15.3	なし	0	28.7	3.4	93.3	98.6	1.12	0.35
製造例3	15.0	なし	0	24.9	3.2	94.7	99.1	1.10	0.34
製造例4*	15.1	なし	0	28.6	8.1	91.1	98.1	1.22	0.36
製造例5*	15.2	なし	0	29.8	4.3	81.0	93.2	1.21	0.35
製造例6*	15.0	なし	0	28.5	8.2	83.5	94.3	1.24	0.34
製造例7	15.1	なし	0	28.8	1.9	93.2	98.6	1.13	0.35
製造例8	15.2	なし	0	29.0	3.8	93.6	99.0	1.12	0.37
製造例9	15.3	なし	0	28.7	3.2	94.0	98.8	1.14	0.35
製造例10	15.0	なし	0	28.8	4.1	94.2	98.9	1.13	0.36
製造例11	15.1	なし	0	28.6	3.9	93.1	98.5	1.10	0.36
製造例12	13.5	なし	0	28.9	4.5	94.0	99.0	1.12	0.35
製造例13	13.6	有り	0	28.2	4.6	93.7	98.9	1.13	0.37
製造例14	15.1	なし	2.00%	28.2	3.9	93.2	98.7	1.14	0.34
製造例15	15.3	なし	0	28.8	4.1	93.4	98.9	1.13	0.35
製造例16	15.1	なし	0	29.1	1.6	92.8	99.5	1.12	0.34
製造例17	15.2	なし	0	29.0	2.5	93.9	99.2	1.11	0.36

* 比較例

【0114】

各実施例、比較例における品質評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 5 】

【表 2】

	トナー重量 平均粒径 (μm)	キャリア		トナー帯電 量 $\mu\text{C/g}$ (被覆率5 0%の時)	現像剤品質評価結果				経時品質
					初期品質				
					キャリア名	画像濃 度	ハーフトーン 均一性(ラン ク)	地汚れ (ランク)	
実施例1	6.8	A	39	1.59	7	6	5	20Kラン後 の地汚れ (ランク)	6
実施例2	6.8	B	37	1.62	7	7	6		6
実施例3	6.8	C	39	1.60	6	6	5		6
比較例1	6.8	D	38	1.63	3	3	2		2
比較例2	6.8	E	36	1.62	3	7	7		6
比較例3	6.8	F	38	1.60	2	3	3		2
実施例4	6.8	G	37	1.59	8	8	8		7
実施例5	6.8	H	39	1.62	8	8	8		7
実施例6	6.8	I	37	1.61	8	8	8		7
実施例7	6.8	J	36	1.63	8	8	8		7
実施例8	6.8	K	38	1.59	8	8	7		7
実施例9	6.8	L	35	1.61	8	8	8		7
実施例10	6.8	M	37	1.62	8	8	9		7
実施例11	6.8	N	39	1.61	7	9	8		9
実施例12	6.8	O	26	1.74	8	8	8		8
実施例13	4.6	B	41	1.58	9	7	6		6
実施例14	6.8	P	36	1.63	9	10	9		9
実施例15	6.8	D'	36	1.63	9	10	9		9
実施例16	6.8	B	37	1.58	7	8	8		7

【図面の簡単な説明】

【0116】

【図1】本発明における超音波発振器付きの振動ふるい機の説明を示す構造図である。

【図2】キャリアの電気抵抗率の測定に用いる抵抗測定セルの斜視図である。

【図3】本発明における現像剤の帯電量の測定方法を示した図である。

【図4】本発明の電子写真現像方法を実行するのに適した現像装置の1例を説明する図である。

【図5】本発明の電子写真現像方法を用いた画像形成方法を実行するのに適した画像形成装置の1例を説明する図である。

【図6】本発明の電子写真現像方法を用いた画像形成方法を実行するのに適した画像形成装置の他の1例を説明する図である。

【図7】本発明のプロセカートリッジの1例を説明する図である。

【符号の説明】

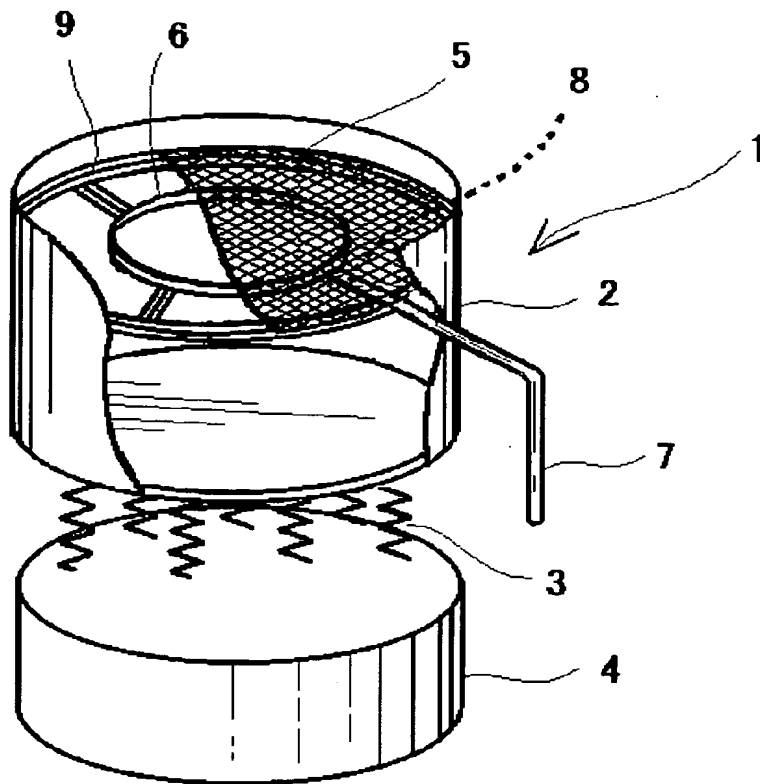
【0117】

- 1 振動ふるい機
- 2 円筒容器
- 3 スプリング
- 4 ベース
- 5 金網
- 6 共振リング
- 7 高周波電流ケーブル
- 8 コンバータ（振動子）
- 9 リング状フレーム
- 11 セル
- 12a 電極
- 12b 電極
- 13 キャリア
- 20 感光体ドラム
- 21 トナー
- 23 キャリア
- 24a 駆動ローラ
- 24b 駆動ローラ
- 26 クリーニング前露光光源
- 32 像担持体帯電部材
- 33 像露光系
- 40 現像装置
- 41 現像スリーブ
- 42 現像剤収容部材
- 43 現像剤供給規制部材
- 44 支持ケース
- 45 トナーホッパー
- 46 現像剤収容部
- 47 現像剤攪拌機構
- 48 トナーアジテータ
- 49 トナー補給機構
- 50 転写機構
- 60 クリーニング機構
- 61 クリーニングブレード
- 64 ブラシ状クリーニング手段
- 70 除電ランプ

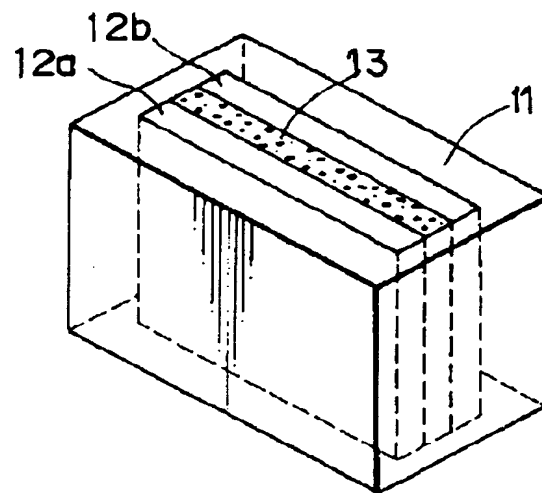
8 0 中間転写媒体

【書類名】 図面

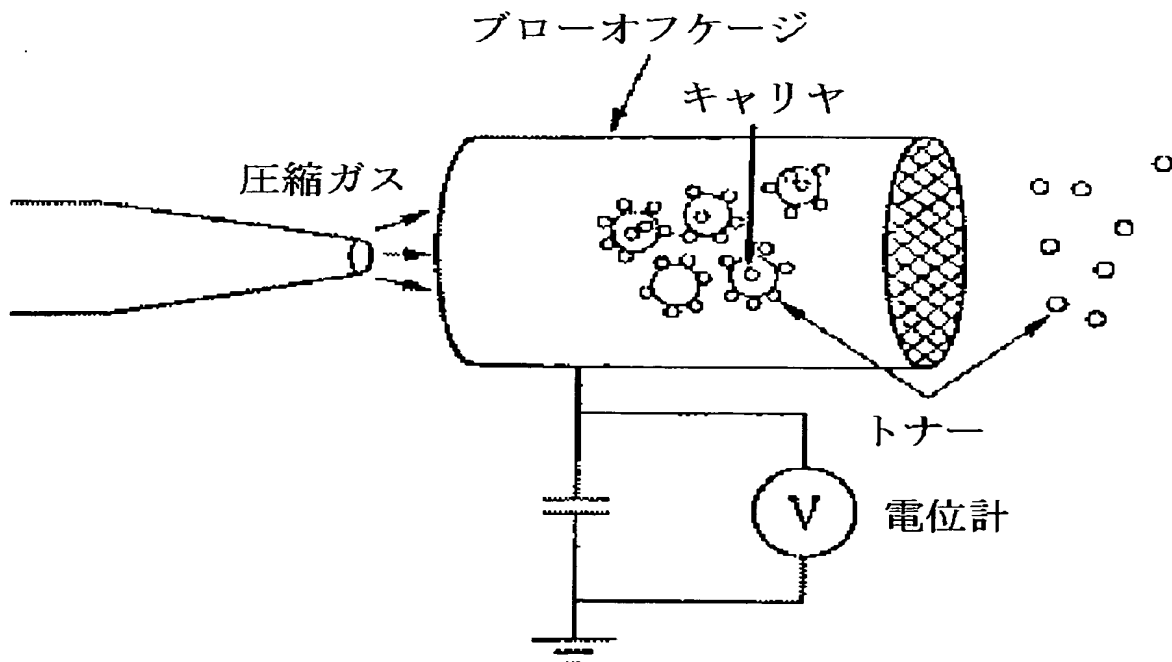
【図 1】



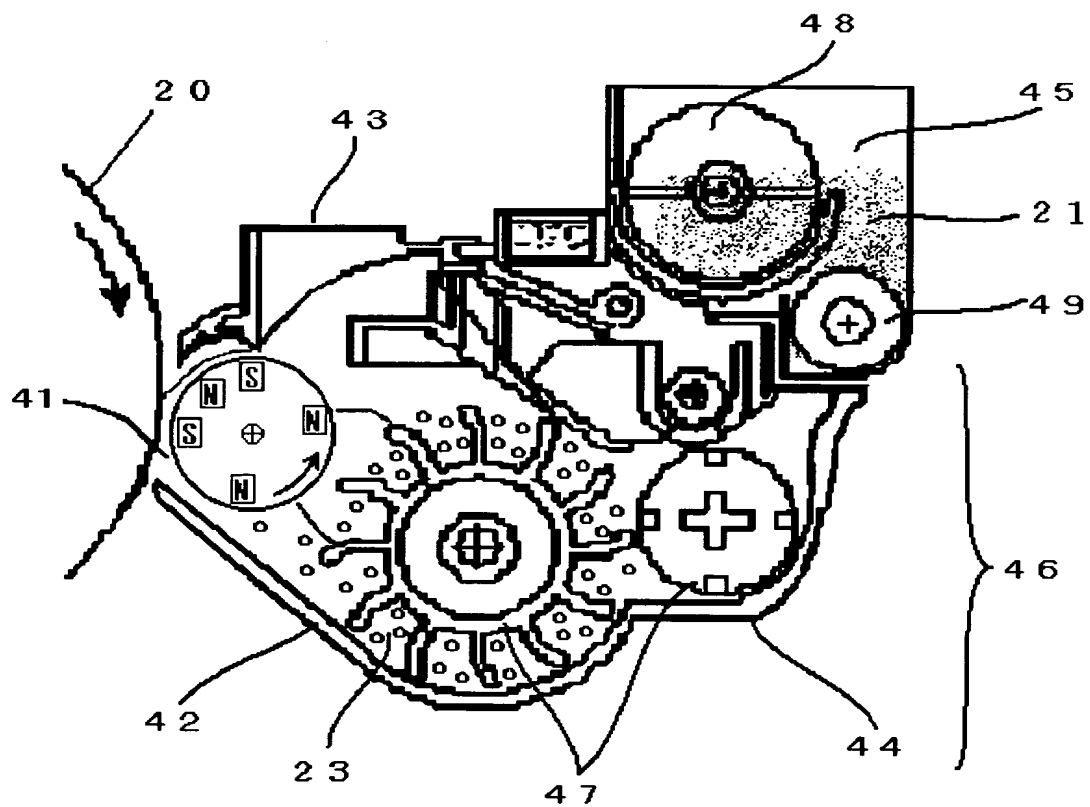
【図 2】



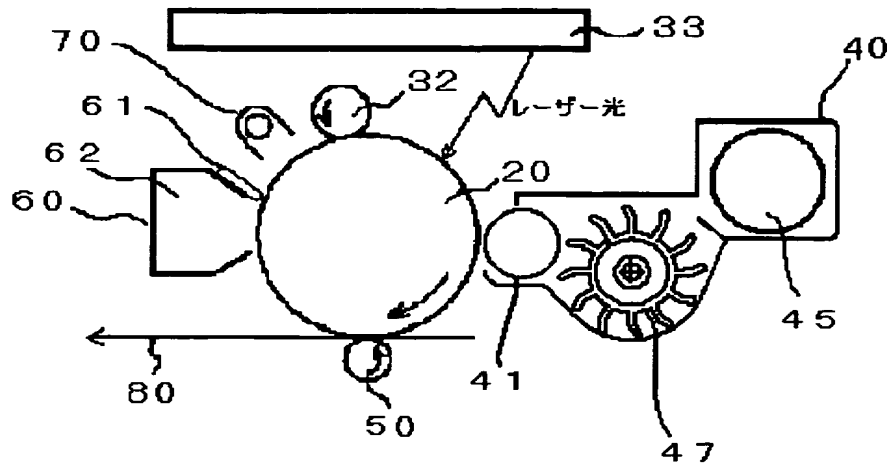
【図3】



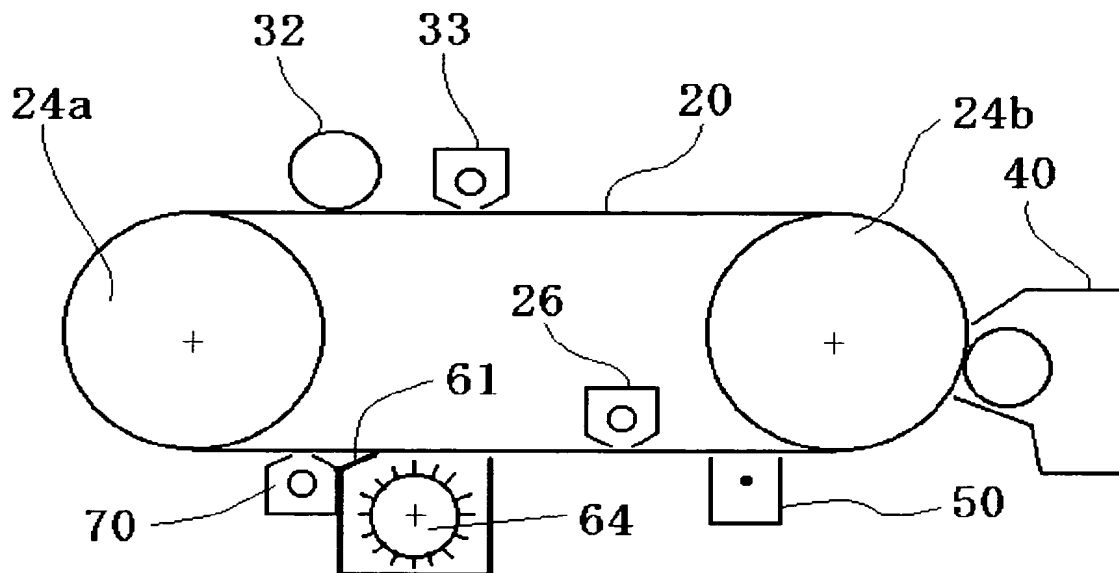
【図4】



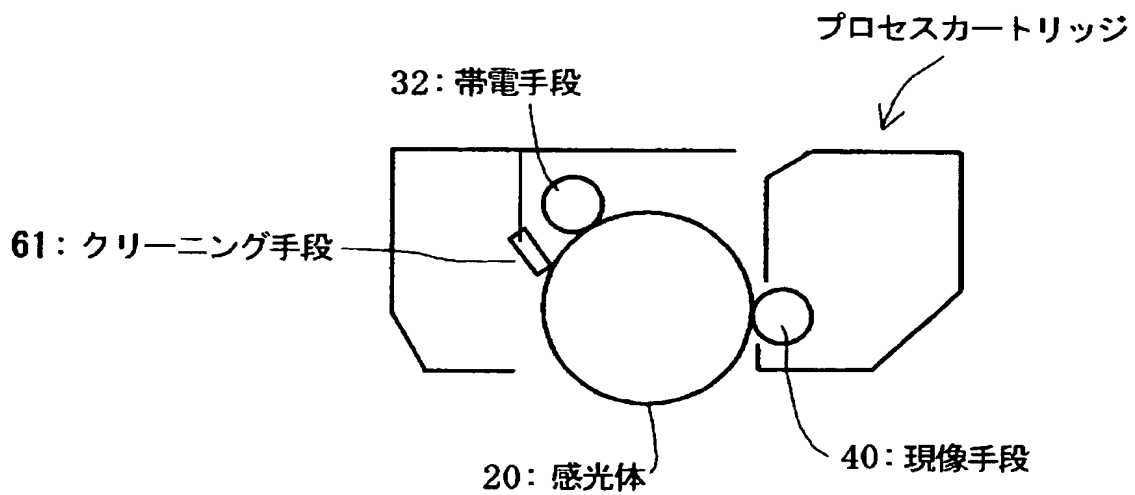
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 キャリア付着の起き難く、高画像濃度、粒状性（ザラツキ）が良好で、地汚れが少なく、および高耐久を達成できるキャリア、および現像剤を提供することであり、さらに、これらのキャリアの製造方法を提供することにより、また、他の目的は、前記キャリア・現像剤を使用した現像方法を提供すること。

【解決手段】 磁性を有する芯材粒子と該粒子表面を被覆する樹脂層とからなる、重量平均粒径 D_w が $2.2 \sim 3.2 \mu m$ で、かつ個数平均粒径 D_p と重量平均粒径 D_w の比 D_w/D_p が $1 < D_w/D_p < 1.20$ である電子写真現像剤用キャリアであって、 $2.0 \mu m$ より小さい粒径を有する粒子の含有量が $0 \sim 7$ 重量%、 $3.6 \mu m$ より小さい粒子の含有量が $90 \sim 100$ 重量%、 $4.4 \mu m$ より小さい粒子の含有量が $98 \sim 100$ 重量%であることを特徴とする電子写真現像剤用キャリア。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 5 2 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー